

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Reference (2)

(11)Publication number : 60-118236

(43)Date of publication of application : 25.06.1985

(51)Int.Cl.

B01J 21/06

B01J 23/40

B01J 37/02

C02F 1/72

(21)Application number : 58-224414

(71)Applicant : GIKEN KOGYO KK

(22)Date of filing : 30.11.1983

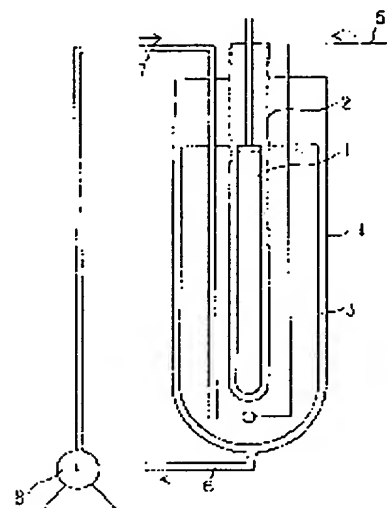
(72)Inventor : YOKOTAKE TARO  
MIZUNO MITSUO  
KOBAYASHI YASUHIRO

## (54) MOLDED PHOTO-OXIDATION CATALYST BODY

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To make it possible to obtain high purity water with good efficiency, by irradiating water containing an oxidizable substance with ultraviolet rays by using a photo-oxidation catalyst prepared by forming titanium oxide to the surface of a molded body comprising an inorg. material and supporting a platinum group metal by said supported molded body.

**CONSTITUTION:** Water containing a minute amount of an oxidizable substance is introduced into a reaction tank 4 from an introducing port 7 and air is introduced into said tank by an air diffusing pipe 5 while ultraviolet rays or light containing ultraviolet rays are allowed to irradiate said water from a light source 1 to oxidize the minute amount of the oxidizable substance in the presence of a porous cylindrical photo-oxidation catalyst 3 to take out high purity water from a discharge port 6. In this case, the photo-oxidation catalyst 3 is prepared by a method wherein organotitanate such as alkyl titanate is adhered to the surface of a molded body comprising an inorg. substance such as glass while the treated molded body is subjected to baking treatment at 350W700° C in an oxidative gaseous atmosphere to form titanium oxide to the surface of the molded body or a platinum group metal such as platinum is further supported by the above mentioned titanium oxide. By using this photo-oxidation catalyst, high purity water can be prepared with good efficiency.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-118236

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月25日

B 01 J 21/06  
23/40  
37/02  
C 02 F 1/72

1 0 1

7202-4G  
7624-4G  
7624-4G  
6923-4D

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光酸化触媒成形体

⑯ 特 願 昭58-224414

⑰ 出 願 昭58(1983)11月30日

⑱ 発 明 者 横 竹 太 郎 小金井市前原町3-10-14  
⑱ 発 明 者 水 野 光 男 横浜市緑区寺山町183-8 ドルミ中山E-302  
⑱ 発 明 者 小 林 康 裕 八王子市川口町1540  
⑲ 出 願 人 技 研 興 業 株 式 有 限 公 司 東京都渋谷区桜丘町13-10  
⑳ 代 理 人 弁 理 士 森 野 拓 也

明 細 書

1. 発明の名称

光酸化触媒成形体

2. 特許請求の範囲

1. 微量の被酸化性物質を含む水に紫外線もしくは紫外線を含む光を照射し水を純化する方法に用いる光酸化触媒において、

無機材料よりなる成形体表面に有機チタネートを付着せしめたのち焼成処理して、当該成形体表面に酸化チタンを形成させ、もしくは更に上記酸化チタンに白金族金属を担持させることを特徴とする光酸化触媒成形体。

2. 前記有機チタネートはアルキルチタネート、アリルチタネート、チタンアシレート、チタンキレートの中から選ばれたいずれかの1種もしくは2種以上の混合物である、特許請求の範囲第1項記載の光酸化触媒成形体。

3. 前記焼成処理が酸化性ガス雰囲気下で焼成温度350℃～700℃の範囲で行なわれる、特許請求の範囲第1項記載の光酸化触媒成形体。

4. 前記白金族金属は白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムの中から選ばれたいずれかの1種もしくは2種以上の混合物である、特許請求の範囲第1項記載の光酸化触媒成形体。

5. 前記無機材料よりなる成形体はガラス、アルミナ、シリカ、酸化チタン、ムライト、コーズライトの中から選ばれたいずれかを主体とし、これらを単独もしくは混合物とし、少量の結合材を加えて成形、焼結した成形体である、特許請求の範囲第1項記載の光酸化触媒成形体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、微量の被酸化性物質を含む水に、紫外線もしくは紫外線を含む光を、溶存酸素の存在下で照射し、高純度の水を取得する方法に用いる光酸化触媒成形体に関する。

ここに本発明による被酸化性物質とは水に溶解している微量有機成分であつて、通常COD<sub>Cr</sub>(化学的酸素要求量)値で表示される物質を主体とする。

近年、諸産業において技術が高度化するに伴つ

て使用する水も高品質のものが要求され、そのため水の高度純化処理技術が求められている。特に電子工業や医薬品製造業関係においては例えばTOC値(全有機体炭素)で0.2mg/L以下の超純水と呼ばれる高度処理された水が必要とされている。高度純化処理すべき対象の中で、溶解性有機物の除去は最も困難なもののひとつであり、従来からいくつかの有機物除去法が提案されているが、これらは処理プロセス自体を構成する物質が微量に溶け出したり、また分解生成物を放出することがあるために、これら微量の溶出物を除去する目的で更に処理を行わなければならないという難点を有していた。

一方、汚染排水の処理技術として酸化チタン等からなる微粉末を懸濁した状態で使用する光酸化触媒法が提案されている。この光酸化触媒法は汚染物を含む被処理水を酸化チタン等からなる光酸化触媒に紫外線を含む光を照射しながら接触通水することによつて処理するものである。

かかる光酸化触媒は紫外線照射によりエネルギー

を受けると表面において価電子帯の電子が伝導帯に移行し、その結果、価電子帯に正孔を生ずる。これら電子および正孔が溶存酸素やヒドロキシル基と反応して酸化力の強いスーパーオキシド( $O_2^-$ )やヒドロキシラジカルを生成させる、すなわち光酸化触媒法はこのようにして生成したスーパーオキシドやヒドロキシラジカルが有機物を酸化して炭酸ガスや水を生成する反応を利用するものである。それ故、光酸化触媒法は有機物を酸化分解するための酸化剤を加える必要がなく、有機物を無害な炭酸ガスと水に分解でき、また光酸化触媒が不溶性の白金族金属と酸化チタンとから構成されているため、従来法のように処理プロセス自体を構成する物質が溶け出したり、分解生成物を放出することがないことから、微量の有機物を除去する水の純化処理技術としては極めて有利な方法である。

しかしながら、従来提案されている光酸化触媒法は有機物の酸化効率に重点がおかれ、光酸化触媒となる酸化チタンを微粉末で使用している。そのため被処理水を処理した後の水と光酸化触媒と

を分離する点に技術的な難点が生ずる。光酸化触媒は白金族金属を含むので高価であり、水の純化を経済的に行なうためには完全な分離、回収が必要となる。しかしながら光酸化触媒が微粉末であるため、完全な分離、回収を実施するといったずらに処理プロセスが複雑になり経済上また処理操作上極めて不利になる欠点を有している。

本発明は上記に鑑みてなされたものであり、微量の被酸化性物質を含む水を、十分な溶存酸素の存在下、紫外線を照射し光酸化触媒と接触させ純化するとき、無機材料よりなる成形体上に酸化チタンあるいは酸化チタンに白金族金属を担持させた光酸化触媒を使用し、分離、回収を必要としない光酸化触媒成形体を提供するものである。

以下本発明による水の純化に使用する光酸化触媒について説明する。光酸化触媒となる酸化チタンは低温においては粒子間の焼結がはかりにくいので、十分な機械的強度を有する成形体を得ることが困難であり、逆に高温で焼結すると機械的強度は得られるが有効な光酸化触媒としての活性が

得られない。本発明者等は酸化チタン光酸化触媒の欠点を克服すべく鋭意研究を行なつた結果、酸化チタンを後述の無機材料からなる成形体表面に後述の方法で強固に付着させ、高い光触媒活性を有する成形体を得られることを見出し、この光酸化触媒成形体は高純度の水を能率よく製造するのに最適であることを確めた。光酸化触媒成形体を得るために使用する無機材料はガラス、アルミナ、シリカ、酸化チタン、ムライト、コーライト等の中から選ばれたいずれかを主体とし、これらを単独もしくは混合物として使用し、少量の結合材を加えて成形、焼結して成形体とする。成形体は平板状、円筒状、円柱状等任意の形状を選びかつ多孔質とするかもしくは表面に凹凸を設け、光照射部表面積の大きいもので、用いる装置に適合し、光照射面積が効率的に利用できるような形のものとするのが好ましい。なお無機材料としては上記のほか、長石、粘土質等よりなる陶器、電解用素焼隔膜、屋根ガワラ等の土器、レンガ、タイル等の石器類も有機チタネートが付着すれば使用可

能である。光酸化触媒は上記の無機材料成形体表面に有機チタネートを付着させ、一定の焼成条件で処理し、酸化チタンとし、必要な場合は更に白金族金属を担持させることによつて得られる。

次にその製法を詳述する。

無機材料表面に付着させる有機チタネートはアルキルチタネート、アリルチタネート、チタンアシレート、チタンキレートで、これらの中から選ばれたいずれかの1種もしくは2種以上を混合物として使用する。これらチタネートはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、四塩化炭素、メチルクロロホルム、酢酸等の希釈剤にとかし溶液とし、またジヒドロキシビス(ラクタト)チタンモノアンモニウム塩のようなチタンキレートを使用する場合は水を希釈剤として水溶液とし、成形体表面に付着させる。付着させる方法としては成形体を有機チタネート溶液に浸漬して取出す方法、刷子等で有機チタネート溶液を塗布する方法、あるいはスプレーで噴霧する方法等をとることができる。

体が得られる。担持する金属として白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム等の中から選ばれたいずれかの1種もしくは2種以上の混合物が使用できる。これらの金属を酸化チタンを付着した成形体に担持させる方法としては、これらの金属を水溶性無機化合物の形で含有する水溶液の中に、成形体を浸漬した状態で紫外線を照射することによつて金属を担持させる方法、あるいは還元剤を加えて金属を担持させる方法等によつて行なり。

金属担持の主たる目的は、紫外線の照射により酸化チタンの表面に生成した電子と正孔の再結合を防ぐことにある。光照射面積に対する金属の被覆率を小さく、そして単位光照射面積における金属のスポット数が多いほど光酸化触媒活性が高くなる。それ故、金属の付着量、および付着状態をコントロールしつつ金属を担持させる。金属の量は酸化チタンに対し0.01 wt%～1 wt%である。

図は本発明の光酸化触媒を水の純化に使用する場合の基本的概念を説明する図である。

反応槽4の中央部に酸化チタンあるいは白金担

有機チタネートを付着させた無機材料成形体は100℃～110℃で乾燥後、酸化性ガス雰囲気下で焼成温度350℃～700℃の範囲、好ましくは400℃～500℃の範囲で焼成処理する。その結果有機チタネートが酸化分解されて、高い光酸化触媒活性を有する酸化チタンで覆われた成形体得られる。焼成温度としては350℃より光酸化触媒活性を有する酸化チタンが得られはじめ、700℃以上の高温では光酸化触媒活性が失われる。なお、無機材料表面への有機チタネートの被覆量が多いと、乾燥あるいは焼成過程でひび割れを生じて成形体表面から剥離する恐れがあるので、これを防ぐために1回当たりの有機チタネートの被覆量を少なくして、すなわち、有機チタネートの被覆—乾燥—焼成処理を必要な回数だけ繰り返すことによつて、希望する酸化チタンの膜厚に調整する。

こゝに得られた酸化チタンを付着した成形体でも水の純化用光酸化触媒成形体として十分使用できるが、この酸化チタン表面に白金族金属を担持することにより、更に効率の良い光酸化触媒成形

持酸化チタンで被覆した多孔性の円筒状光酸化触媒成形体3があり、その内側に光源1を内蔵した石英管2がある。光源は波長がおよそ420 nm以下の光を発する例えば高圧水銀灯、低圧水銀灯、ブラックランプ、キセノンランプ等であり、太陽光も光源として使用可能である。光源は保護のため石英管2に挿入されているが、高圧水銀灯を使用する場合はパイレックスガラス等も使用できる。

被処理水はポンプ8により導入口7より反応槽4に入り、放気管5により空気または酸素が導入され、光源1によつて照射され、光酸化触媒3により微量の被酸化物質が酸化され、高純度水として排水口6より取り出せる。必要に応じて処理水をポンプ8により循環しつつ照射を行なうこともできる。

この光酸化触媒成形体を使用すれば、酸化チタンは粉末でないため、分離したり回収したりする必要はなく、成形体に固く付着しているため長時間使用しても脱落することがなく、高活性の酸化能力を維持できるのみならず、不純物が溶け込む

おそれもないので極めて高純度の水が得られ、又このとき紫外線を含む光源を用いると、カビ、バクテリア、ウイルス等の殺菌処理も同時に行なえるので、その効果は極めて大きい。

以下に実施例を示す。

#### 実施例 1

表面にガラスをコーティングしたアルミナからなる直径 4.3 cm、厚さ 4 mm、長さ 20.0 cm の多孔性円筒形成形体（商品名 ケラミフィルター）をイソプロピルチタネート 30 部、イソプロピルアルコール 130 部、および酢酸 10 部からなる混合溶液に浸漬し、ついで取出し 110℃ で 1 時間乾燥後、空気雰囲気下で 400℃ で 5 時間焼成を行なうことによつて、酸化チタンを被覆した成形体を得た。その後、超音波洗浄を行なつて付着強度の弱い酸化チタンを除去し、次いで酢酸、酢酸ナトリウムおよび塩化白金酸を含む水溶液中に、酸化チタンを被覆した成形体を浸漬した状態で 6 W の低圧水銀灯を用いて内部照射し白金を担持した。このようにして得られた光酸化触媒成形体を再び超音波

洗浄を行なつたのちデキストラン水溶液 500 ml（COD<sub>Cr</sub> 6.8 mg/L）とともに反応槽に入れ、空気を吹き込みながら、光源として 6 W の紫外線殺菌灯を使用し 20 時間照射したところ COD<sub>Cr</sub> 濃度は 0 mg/L となつた。

#### 実施例 2

シリカ繊維を素材とした内径 6.0 cm、長さ 20.0 cm の透水性円筒型成形体をジ-イソプロピルピス（アセチルアセトナタ）チタン 10 部、イソプロピルアルコール 90 部、メタノール 400 部からなる混合溶液に浸漬し、ついで取出し 110℃ で乾燥後、空気雰囲気下で 500℃ で 3 時間焼成を行なつてシリカ表面に酸化チタンを被覆させる。この処理（浸漬—乾燥—焼成）を 3 回くり返したのち超音波洗浄を行い、その後酢酸、炭酸ナトリウムおよび塩化白金酸を加えた混合溶液に浸漬しながら成形体の内側に低圧水銀灯を挿入して光照射を行ない、内側の壁に白金を担持させた。

得られた白金担持酸化チタン被覆成形体を、超音波洗浄を行なつたのち、デキストラン溶液

（COD<sub>Cr</sub> 濃度 6.8 mg/L）700 ml を流量 100 ml/min で 8.0 時間空気を吹き込みながらポンプで循環し 6 W の紫外線殺菌灯によつて照射したところ、COD<sub>Cr</sub> 濃度は 0 mg/L となつた。

#### 実施例 3

ガラス管（内径 4.8 cm、厚さ 2 mm、長さ 30.0 cm）をイソプロピルチタネート 20 部、ジ-イソプロピルピス（アセチルアセトナタ）チタン 10 部、イソプロピルアルコール 130 部、および酢酸 10 部からなる混合溶液に浸漬し、ついで取出し 110℃ で 1 時間乾燥後、空気雰囲気下で 400℃ で 1 時間焼成を行なうことによつて酸化チタンを被覆した成形体を得た。次いで硝酸パラジウム水溶液に浸漬したのち、還元剤としてアスコルビン酸を加え、加熱処理を行なつてパラジウムを担持した。このようにして得られた光酸化触媒成形体を超音波洗浄を行なつたのち、デキストラン溶液 800 ml（COD<sub>Cr</sub> 5.5 mg/L）とともに反応槽に入れ、空気を吹き込みながら 10 W の紫外線殺菌灯を 2.0 時間照射した。その結果 COD<sub>Cr</sub> 濃度は 0 mg

/L となつた。

#### 実施例 4

表面にガラスをコーティングしたアルミナ粒子からなる内径 4.3 cm、長さ 20.0 cm の多孔性円筒型成形体（商品名 ケラミフィルター）の内側に刷子を用いてイソプロピルチタネート 30 部、イソプロピルアルコール 130 部および酢酸 10 部からなる混合溶液を塗布したのち 110℃ で乾燥後、空気雰囲気下 500℃ で 3 時間焼成を行なつて表面に酸化チタンを被覆させた。この処理（浸漬—乾燥—焼成）を 3 回くり返したのち超音波洗浄を行い、その後、酢酸、炭酸ナトリウムおよび塩化白金酸を加えた混合溶液に浸漬しながら成形体の内側に低圧水銀灯を挿入して光照射を行ない、内側の壁に白金を担持させた。得られた白金担持酸化チタン被覆成形体を、再び超音波洗浄を行なつたのちデキストラン溶液（COD<sub>Cr</sub> 濃度 6.8 mg/L）700 ml を流量 100 ml/min で 2.0 時間、空気を吹き込みながらポンプで循環し、100 W の高圧水銀灯によつて照射したところ COD<sub>Cr</sub> 濃度は 0 mg/L となつた。

## 実施例 5

コーゼライト ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) からなる直径 4.0 cm, 厚さ 5 mm, 長さ 20.0 cm の円筒形成形体をヒドロキシチタンステアレート 30 部, フェニルチタネート 20 部, トルエン 130 部からなる混合溶液に浸漬し、乾燥処理後 500℃ で 1 時間焼成を行なうことによつて酸化チタンを被覆した成形体を得た。この成形体を、超音波洗浄を行なつたのち光酸化触媒としてデキストラン溶液 500 ml ( $\text{COD}_{\text{Cr}} 4.0 \text{ mg/l}$ ) とともに反応槽に入れ、空気を吹き込みながら 6 W の低圧水銀灯を 2.0 時間照射した。その結果、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  濃度は 0 mg/l となつた。

## 4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の光酸化触媒による高純度水製造の基本概念説明図である。

1 … 光源、2 … 石英管、3 … 光酸化触媒、  
4 … 反応槽、5 … 散気管、6 … 排水口、  
7 … 導入口、8 … ポンプ。

特許出願人 技研興業株式会社

代理人 弁理士 桑野拓也

